

5、E4387-04

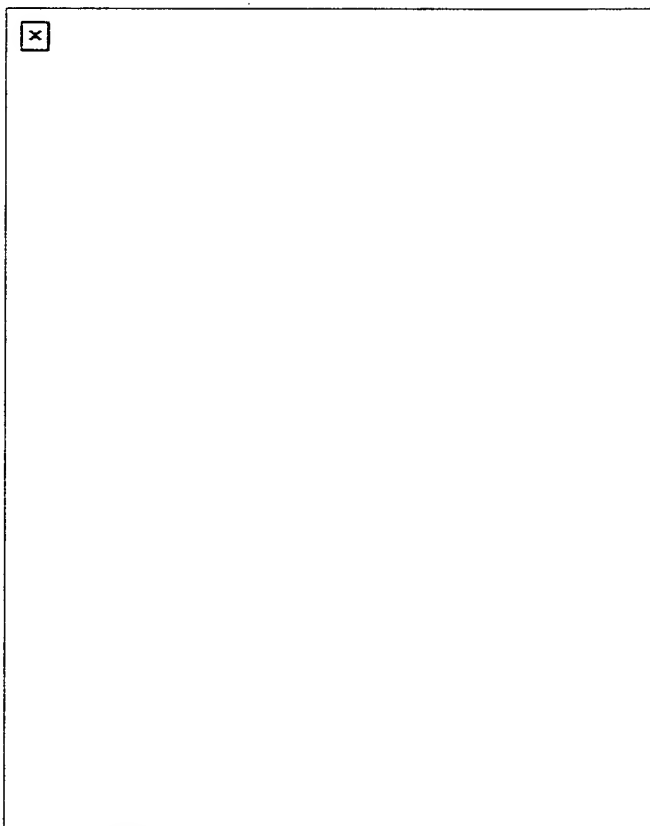
ELECTRODE CATALYST COATING MATERIAL FOR PROTON EXCHANGE FILM TYPE FUEL CELL

Patent number: JP6333574
Publication date: 1994-12-02
Inventor: TAKARADA HIROYOSHI; others: 03
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10
- european:
Application number: JP19940049259 19940318
Priority number(s):

Abstract of JP6333574

PURPOSE: To improve the output performance of a proton exchange film type fuel cell and reduce overvoltage in an oxygen electrode, particularly, when the operating pressure is relatively low by specifying the equivalent weight of a compound having a proton exchange group as electrode coating material.

CONSTITUTION: A proton exchange film type fuel cell is formed of an ion exchange film 1 forming an electrolyte and a gas diffusion electrode K having a catalyst layer S. An electrode catalyst coating material P provided on the catalyst layer S of the gas diffusion electrode K and consisting of a compound having a proton exchange group is a fluorine-contained polymer having a sulfonic group (-SO₃H), and the equivalent weight is limited to 1080-840g/eg, converted into the equivalent weight of the fluorine-contained polymer precursor having -SO₂F in its terminal. A fuel cell having this can sufficiently lower the electrode overvoltage in oxygen electrode even when the operating pressure is a lower pressure lower than 5atm.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-333574

(43) 公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
	M			
8/02	E	9444-4K		
8/10		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

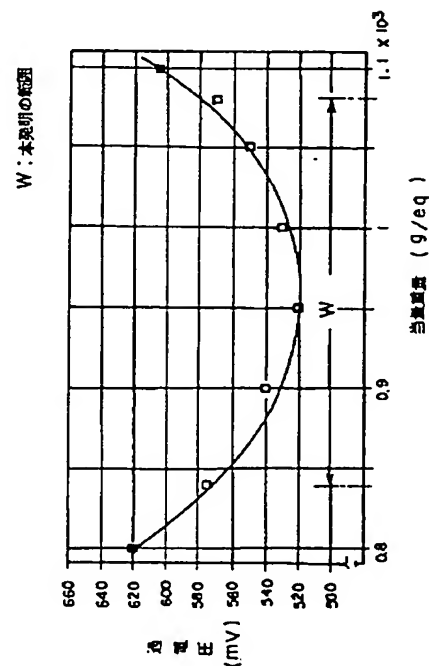
(21) 出願番号	特願平6-49259	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月18日	(72) 発明者	宝田 博良 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-68378	(72) 発明者	野秋 康秀 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)3月26日	(72) 発明者	奥山 和雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 森 哲也 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プロトン交換膜型燃料電池の電極触媒被覆剤

(57) 【要約】

【目的】 プロトン交換膜型燃料電池を構成するガス拡散電極の触媒層に設けられ、プロトン交換基を有する化合物からなる電極触媒被覆剤において、プロトン交換膜型燃料電池の酸素極における電極過電圧を改善することのできるものを提供する。

【構成】 前記電極触媒被覆剤をなす含フッ素ポリマーの当量重量を、末端が—SOFである前駆体ポリマー換算で1080g/eq～840g/eqの範囲とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質となるイオン交換膜と、このイオン交換膜に接合されるガス拡散電極とで構成されるプロトン交換膜型燃料電池の前記ガス拡散電極の触媒層に設けられ、プロトン交換基を有する化合物からなる電極触媒被覆剤において、前記化合物がスルホン酸基（—SO₃H）を有する含フッ素ポリマーであるとともに、当該含フッ素ポリマーの当量重量が、末端が—S₂GFである当該含フッ素ポリマーの前駆体の当量重量に換算して1080g/eq～840g/eqであることを特徴とするプロトン交換膜型燃料電池の電極触媒被覆剤。

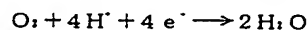
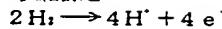
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解質となるイオン交換膜と、触媒層を有するガス拡散電極とで構成されるプロトン交換膜型燃料電池の、前記ガス拡散電極の触媒層に設けられ、プロトン交換基を有する化合物からなる電極触媒被覆剤に関し、特に、前記化合物の当量重量を特定することにより、プロトン交換膜型燃料電池の出力性能を従来のものより向上することのできるものに関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものであり、近年、クリーンな電気エネルギー供給源と



このようなプロトン交換膜型燃料電池において、ガス拡散電極とイオン交換膜を一体に接合する場合、イオン交換膜とガス拡散電極を単に熱プレス等で接合しただけでは良好な接着強度が得られ難いため、通常、ガス拡散電極の触媒が担持された面に接合材を塗布してから前記熱プレスを行うことにより、ガス拡散電極とイオン交換膜の密着性を向上させている。そして、このような接合材としては、使用するイオン交換膜を構成するイオン交換樹脂と類似のポリマーを含む溶液が使用される。

【0006】 現在のプロトン交換膜型燃料電池に主に使用されているイオン交換膜は、パーフルオロスルホン酸の均一膜である、米国デュボン社製の「ナフィオン（登録商標）」である。そのため、前記接合材としては、主に、前記「ナフィオン」を構成するイオン交換樹脂を含むポリマー溶液である、米国アルドリッチ社製の「ナフィオン溶液」（例えば5重量%溶液）が使用されている。

【0007】 すなわち、例えば、特公平2-7398号公報には、電極触媒である白金ブラック粉末とナフィオン溶液とポリ4フッ化エチレンの水懸濁液とを、混練した後圧延し、溶媒を真空乾燥で除去することにより電極シートを製し、一方の面に電極が接合されたナフィ

オンとして注目されている。このような燃料電池は、用いる電解質の種類によって、アルカリ水溶液型、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、および固体高分子電解質型等に分類される。このうち、プロトン交換膜を電解質として用いる固体高分子電解質型燃料電池は、プロトン交換膜型燃料電池と呼ばれ、熱力学におけるカルノーサイクルの制限を受けずに高い効率で運転できるものである。その理論効率は25℃において83%にも達する。

【0003】 このようなプロトン交換膜型燃料電池の基本構造は、図1に示されるように、イオン交換膜1と、その両面に接合された一対のガス拡散電極2、3とで構成され、各ガス拡散電極2、3の少なくともイオン交換膜1側には触媒が担持されている。そして、ガス拡散電極2に燃料（例えば水素）を、ガス拡散電極3に酸化剤（例えば酸素や空気等）をそれぞれ供給し、ガス拡散電極2、3間に外部負荷回路を接続することにより、燃料電池として作動する。

【0004】 すなわち、一方のガス拡散電極2においては、燃料の酸化によりプロトン（水素イオン）と電子とが生じ、このプロトンはイオン交換膜1内を伝導して他方のガス拡散電極3に移動し、ここでプロトンと酸化剤中の酸素とが反応して水を生成する（下記の二式を参照）。この時、ガス拡散電極2で生じた電子が、外部負荷回路を移動してガス拡散電極3へと移動することにより電気エネルギーが得られる。

【0005】

（水素極側）

（酸素極側）

オン117の他方の面にこの電極シートを熱プレスで接合した燃料電池が開示されている。

【0008】 また、Proceeding Symposium Diaphragms SEP Ion-Exchange Membrane 1986（172-178）には、米国E-TEK社のガス拡散電極を用い、米国アルドリッチ社製の「ナフィオン溶液」を接合材として用いたプロトン交換膜型燃料電池が開示されている。

【0009】 さらに、特開平3-208260号公報にも、ガス拡散電極に「ナフィオン」溶液をコーティングしてから、ガス拡散電極のコーティング面とイオン交換膜とをホットプレスにより接合する方法が開示されている。このように接合材として使用される溶液（すなわち、燃料電池の電解質であるイオン交換膜を構成するイオン交換樹脂と類似のポリマーを含む溶液）中のポリマーは、プロトン交換基を有するため、前述のように、イオン交換膜とガス拡散電極との密着性を向上させるだけではなく、前記反応による、ガス拡散電極内のイオン交換膜との界面近くにおけるプロトンの移動を十分に行わせる役割をも有し、また、ガス拡散電極に担持されている触媒の利用効率を高める作用もある。

【0010】すなわち、図1のA部分の拡大模式図に相当する図2から分かるように、ガス拡散電極2(3)は、電解質であるイオン交換膜1側から、導電材であるカーボン粒子4に触媒5が担持されている触媒層S、比較的大きな空孔6を有するガス拡散層G、および電極基体Kからなる。そして、前記接合材を使用することにより、当該接合材中のイオン交換樹脂からなる前記ポリマーPが、触媒層Sのイオン交換膜1側にあるカーボン粒子4の表面に付着して触媒5を被覆することが分かっている。このように、前記ポリマーPからなる電解質が電極触媒被覆剤として触媒層Sのイオン交換膜1側に存在するため、電解質とガス拡散電極との接触面積が大きくなり、電池としての出力性能が向上すると考えられている。

【0011】特開昭61—67787号公報には、電解質とガス拡散電極との接触面積を大きくするために、イオン交換樹脂と電極触媒粉末との混合物からなる電極—電解質混合層を設ける具体的な方法として、パーフルオロカーボンを基体とするイオン交換樹脂を溶媒に溶かし、これに電極触媒粉末や結着剤を混合したものにより、前記電極—電解質混合層を形成することが開示されている。

【0012】また、特開昭61—67788号公報には、パーフルオロカーボンを基体とするイオン交換樹脂の溶液を電極触媒粉に含浸させることにより、イオン交換樹脂が担持された電極触媒粉を作製し、これと結着剤とを混合したもので前記電極—電解質混合層を形成することが開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の方法によっても、用途によってはその出力性能が不十分となることがあるため、出力性能のより高い燃料電池の出現が切望されていた。一方、従来の燃料電池においては、前記電極触媒被覆剤Pとイオン交換膜1との接触抵抗の問題や、電極過電圧の問題もあり、特に、電極過電圧については、酸素極における酸素還元のための電極過電圧が大きいという問題点があった。

【0014】例えば、「J. Electrochem. Soc. vol. 139, No. 9, 1992 2477—2491p」においては、これに記載のプロトン交換膜型燃料電池に関して、空気を5atmで水を3atmで導入し、セル温度を80℃とした場合には、電流密度が0.5A/cm²のとき、水素極における過電圧はわずかに0.01Vであるが、酸素極における過電圧は0.35Vになると見積もられている。

【0015】電極過電圧は、燃料電池の作動圧力を大きくすることによりある程度小さくできるが、作動圧力を

大きくするほど、イオン交換膜を水素や酸素が透過する量が増加するため爆発の危険が高まったり、加圧するための装置が大掛かりになったり、ガスのリークを防止するための工夫が必要になったりするため、安全性の問題や装置が高価になってしまうことから実用的でないという欠点があった。したがって、特に、作動圧力が5atm以下の比較的低い場合での、酸素極における過電圧の低減が望まれていた。

【0016】本発明は、このような従来技術の課題に着目してなされたものであり、出力性能が従来より向上したプロトン交換膜型燃料電池を作製できる電極触媒被覆剤を提供することを目的とし、特に、作動圧力が5atm以下の比較的低い場合であっても、酸素極における電極過電圧が小さい電極触媒被覆剤を提供することを目的とする。

【0017】

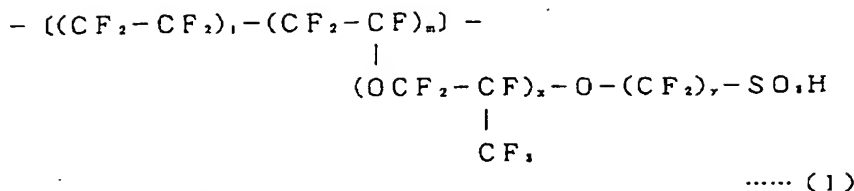
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、電解質となるイオン交換膜と、このイオン交換膜に接合されるガス拡散電極とで構成されるプロトン交換膜型燃料電池の、前記ガス拡散電極の触媒層に設けられ、プロトン交換基を有する化合物からなる電極触媒被覆剤において、前記化合物がスルホン酸基(—SO₃H)を有する含フッ素ポリマーであるとともに、当該含フッ素ポリマーの当量重量が、末端が—SGFである当該含フッ素ポリマーの前駆体の当量重量に換算して1080g/eq～840g/eqであることを特徴とするプロトン交換膜型燃料電池の電極触媒被覆剤を提供する。

【0018】なお、この電極触媒被覆剤は、その機能の点から「接合材」とも言われる。また、当量重量は、イオン交換基1当量当たりのイオン交換膜の乾燥重量であり、「g/eq」の単位で表される。そして、本発明の電極触媒被覆剤をなすスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーについては、その当量重量を正確に測定することが困難であるため、当該スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの前駆体である、末端が—SGFの含フッ素ポリマーについてその当量重量を測定し、当該前駆体の当量重量を1080g/eq～840g/eqに限定することにより、本発明の電極触媒被覆剤をなす含フッ素ポリマーの当量重量の範囲を限定している。

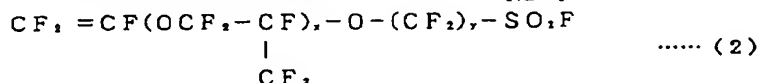
<電極触媒被覆剤をなす化合物について>本発明の電極触媒被覆剤をなす化合物は、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーであり、このポリマーの具体例としては、例えば、下記(1)式で示される構造式を繰り返し単位とするものが挙げられる。

【0019】

【化1】



【0020】(但し、 $x=0\sim2$ の整数、 $y=2\sim3$ の整数、 $1/m=1\sim10$)この(1)式で示される構造式を繰り返し単位とするポリマーは、例えば、下記



(2)式で示されるモノマーと、

【0021】

【化2】

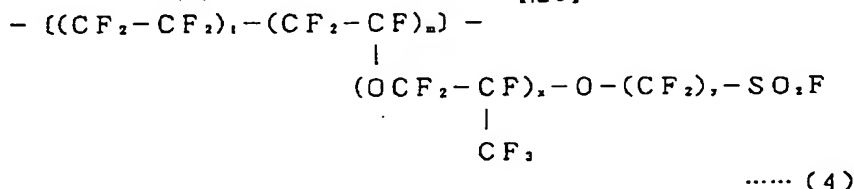
【0022】(但し、 $x=0\sim2$ の整数、 $y=2\sim3$ の整数)下記(3)式で示されるテトラフルオロエチレン(TFE)とを共重合することにより、



下記(4)式に示されるスルホン酸基前駆体を有するポリマーを合成し、

【0023】

【化3】



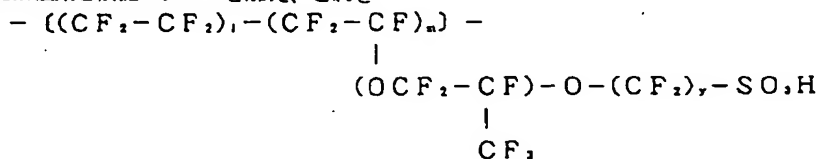
【0024】(但し、 $x=0\sim2$ の整数、 $y=2\sim3$ の整数、 $1/m=1\sim10$)この(4)式で示される構造式を繰り返し単位とするポリマーに対して、従来より公知の方法で加水分解等の後処理を行い、 $-SO_3F$ を $-SO_3H$ に変換することにより得られる。この(4)式で示される構造式を繰り返し単位とするポリマーの合成方法としては、従来より公知な高分子合成法が採用される。具体的には、例えば、以下のような重合方法が挙げられる。

(a) 上記(2)式で示されるモノマーに開始剤を加え、TFEガスと反応させる塊状重合

(b) 前記モノマーが可溶な溶媒中に前記モノマーと開始剤とを加え、この溶媒中で前記モノマーとTFEガスとを反応させる溶液重合

(c) 前記モノマーを水中で強くかき混ぜて懸濁させ、この懸濁水に、前記モノマーに可溶で水には不溶な開始剤を加え、懸濁水中で前記モノマーとTFEガスとを反応させる懸濁重合

(d) 水中に界面活性剤と前記モノマーを加え、これを



【0027】(但し、 $y=2\sim3$ の整数、 $1/m=1\sim10$)そして、前記(1)式で示される構造式を繰り返し

攪拌して乳濁液を作製し、この乳濁液に水溶性の開始剤を加え、乳濁液中で前記モノマーとTFEガスとを反応させる乳化重合

前記(1)式において $x=0$ であるポリマーについては、モノマーの製造工程において二重結合を作るビニル化反応の際の収率が著しく低く、そのため、特開昭57—28024号公報には、ビニル化反応の際の収率を改善する方法が提案されている。また、前記(1)式において $x=2$ であるポリマーについては、原料である高価なヘキサフルオロプロピレンオキシドの使用量が多くなり、スルホン酸基を有するフッ素系ポリマーのコスト増を引き起こす。

【0025】したがって、本発明の電極触媒被覆剤をなす含フッ素ポリマーとしては、前記(1)式において $x=1$ である、下記(5)式で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0026】

【化4】

し単位とするポリマーの当量重量は、前記(1)式における x 、 y 、および $1/m$ の各値により変化するが、こ

の当量重量の設定は、前記(4)式で示される構造式を繰返し単位とするスルホン酸基前駆体を有するポリマーの合成時に、前記(2)式で示されるモノマーからx、yが適切な値であるものを選定し、 $1/m$ の値を、TFEガスの供給圧力、反応温度、触媒量等の調節によって適切な値に設定することにより行うことができる。

【0028】なお、現在よく用いられ、一般的に容易に入手できるパーフルオロスルホン酸樹脂溶液としては、米国アルドリッチ社製の「ナフィオン」溶液だけである。この溶液に含まれるパーフルオロスルホン酸樹脂の当量重量は、「J. Electrochem. Soc. Vol. 136 No. 3 1989 (644p)」の脚注に記載のように 1100 g/eq である。この「ナフィオン」溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸などのフッ素系の低当量重量物を混合することにより、「ナフィオン」溶液の当量重量を変化させることも考えられるが、前述の低当量重量物を「ナフィオン」溶液と混合した溶液を、電極触媒被覆剤として触媒層に含浸させても、前記低当量重量物は低沸点の液体であるため、触媒を被覆する被膜内に取り込まれ難い。したがって、この方法による当量重量の調節は困難である。

＜電極触媒被覆剤による触媒の被覆方法＞このようなスルホン酸基を有する含フッ素ポリマー（電極触媒被覆剤）を、ガス拡散電極の触媒が担持された導電材（カーボン粒子等）の表面に付着させて、前記触媒を被覆する方法としては、前記ポリマーを、溶液状態または粉末状態で触媒層をなす原料粉末（導電材粒子と触媒となる金属粒子）および必要に応じて添加される結着剤等と混合し、これを成形して触媒層を形成してもよいし、予め形成されたガス拡散電極の触媒層に、前記ポリマーの溶液を含浸させてもよい。

【0029】本発明における電極触媒被覆剤となる前述のフッ素系イオン交換樹脂を溶液とする場合は、溶媒として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等の低級アルコールの単独溶媒またはこれらの中から選ばれた二種類以上の混合溶媒と、水との混合溶媒が用いられ、この溶媒とフッ素系イオン交換樹脂とを高圧容器に入れ、加熱下で溶解する方法が一般に用いられる。

【0030】フッ素系イオン交換樹脂を溶解するためには、溶媒中に水を含むことが必要であるが、溶媒中の水の量が多いと溶媒が蒸発するときに蒸発速度が遅く、触媒表面に当該フッ素系イオン交換樹脂からなる均一な被膜が形成されない。したがって、例えば、フッ素系イオン交換樹脂の溶解量が5重量%である場合には、溶媒中の水の割合を5重量%以上50重量%以下とすることが好ましい。

【0031】フッ素系イオン交換樹脂溶液の濃度は、ガ

ス拡散電極の触媒層側に含浸させたときに、触媒表面に適切な被覆が形成されやすい濃度が好ましく、通常3重量%～10重量%のものが用いられる。この濃度が高すぎると、触媒表面に形成される被覆の厚さが大きすぎてガスの触媒への拡散が阻害されたり、フッ素系イオン交換樹脂により触媒表面を均一に被覆できず触媒の利用率が低下したりして、燃料電池としての出力が低下する（すなわち、本発明の作用が発揮できない）場合がある。

【0032】また、この濃度が低すぎると、フッ素系イオン交換樹脂溶液の粘度が小さすぎてイオン交換膜とガス拡散電極との接合が不完全になったり、あるいはこの溶液がガス拡散電極の内部深くまで浸透して、ガス拡散電極の触媒層より内部の疎水化層にまで達し、当該疎水化層の適度な疎水性を阻害する場合もある。このような電極触媒被覆剤溶液をガス拡散電極の触媒層に含浸させる方法として、最も簡単な方法としては、例えば、当該溶液を、筆を用いてガス拡散電極の触媒層側の面に塗布したり、当該溶液の必要量をガス拡散電極の触媒層側の面に滴下し、これをヘラ等で延ばす方法が行われている。

【0033】電極触媒被覆剤による被覆量は、燃料電池の性能に大きな影響を与える重要な要素であり、ガス拡散電極として、例えば、白金担持量が 0.4 mg/cm^2 の米国E-TEK社製を用いる場合には、電極面積当たりの前記被覆量を $0.3\text{ mg/cm}^2 \sim 1.0\text{ mg/cm}^2$ としているのが一般的である。ガス拡散電極の触媒側の面に塗布された電極触媒被覆剤溶液は、ガス拡散電極の触媒層の内部に浸透して、触媒（白金等）を担持している導電材粒子（カーボン粒子等）の表面を覆い、溶媒の乾燥後に、電極触媒被覆剤成分が導電材粒子の表面に薄い被膜となって残る。この被膜の厚さは、電極触媒被覆剤による触媒の被覆量が前述の範囲内である場合には、数 μm 以下であると推定され、ガス拡散電極が多孔質体であることを考慮すると、実質的には $1\mu\text{m}$ 以下になるような薄い厚みであると推定される。

【0034】なお、電極触媒被覆剤は、触媒層の一部にのみ存在していてもよいが、触媒層の全部に存在していることが好ましい。また、この被覆剤は、プロトン交換膜型燃料電池を構成するイオン交換膜とガス拡散電極とを接合した時に、イオン交換膜に接した状態で設けられていると、接合材として作用して、イオン交換膜とガス拡散電極との接合力を高めることができる。

＜プロトン交換膜型燃料電池の構成＞

（イオン交換膜）このような電極触媒被覆剤を触媒層に有するガス拡散電極と、電解質となるイオン交換膜とで構成されるプロトン交換膜型燃料電池において、電解質となるイオン交換膜としては、例えば、前記(4)式で表される熱溶解性を持つ含フッ素ポリマー（末端基が SO_3F である前駆体）を用い、これを熱プレス成形、

ロール成形、押し出し成形等の公知の成形方法で膜状に形成し、これに対して従来より公知の方法で加水分解処理を施して前駆体の末端基—SQFを一SQHに変換することにより得られる。

【0035】燃料電池に使用されるイオン交換膜の厚さとしては、例えば10～300 μ mのものが用いられる。イオン交換膜が、10 μ mより薄いと成膜時の強度が保てず、300 μ mより厚いとイオン交換膜の抵抗が増大し燃料電池作動時の出力特性が低下する。好ましいイオン交換膜の厚さは50～100 μ m程度である。現在のプロトン交換膜型燃料電池に主に使用されているイオン交換膜は、パーフルオロスルホン酸の均一膜である、米国デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」および旭化成工業（株）製の「アシプレックス—S（登録商標）」である。

（ガス拡散電極）燃料電池に使用されるガス拡散電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電材により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤や結着剤が含まれていてもよいまた、触媒を担持していない導電材と必要に応じて含まれる撥水剤や結着剤とからなる層が、触媒層の外側に形成してあるものでもよい。

【0036】このガス拡散電極に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。このような触媒の中で、特に白金が多くの場合用いられる。

【0037】触媒となる金属の粒径は、通常は10～300オングストロームである。粒径が小さいほど触媒性能は高くなるが、10オングストローム未満のものは作製が困難であり、300オングストロームより大きいと充分な触媒性能が得られない。好ましい触媒金属の粒径は、15～100オングストロームである。触媒の担持量は、電極が成形された状態で例えば0.01～10mg/cm²とする。触媒の担持量が0.01mg/cm²未満では触媒の性能が発揮されず、10mg/cm²を超えるとコスト増を引き起こす。触媒の担持量のより好ましい値は0.1～5.0mg/cm²である。

【0038】導電材としては、電子導伝性物質であればいずれのものでもよく、例えば各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。撥水剤としては、例えばフッ素化カーボン等が使用される。

【0039】結着剤としては、各種樹脂が用いられるが、撥水性を有する含フッ素樹脂が好ましい。そして、含フッ素樹脂の中でも耐熱性、耐酸化性の優れたものが

より好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン—パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

【0040】上記のような素材を用いてガス拡散電極を作製する方法としては、粉末状の導電材に触媒となる金属粒子を担持させてから、結着剤（必要に応じて別個に撥水剤も加え）により所定の形状に固めても良いし、導電材と結着剤と（必要に応じて別個の撥水剤と）により多孔質体を形成してから、これに触媒となる金属粒子を担持させても良い。

【0041】市販のガス拡散電極としては、米国E—TEK社ガス拡散電極があり、よく用いられている。これは、電極触媒として白金の微粒子をカーボン上に均一に担持したものを、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（結着剤）とともに混合した、ガス透過性と疎水性をあわせ持つ電極である。

（イオン交換膜とガス拡散電極との接合方法）電解質であるイオン交換膜とガス拡散電極との接合は、加圧、加温できる装置を用いて実施される。一般的には、例えば、ホットプレス機、ロールプレス機等により行われる。その際のプレス温度は、電解質として用いるイオン交換膜のガラス転移温度以上であれば良く、一般的には120℃～250℃である。プレス圧力は、使用するガス拡散電極の固さに依存するが、通常、5～200kg/cm²である。5kg/cm²未満では、イオン交換膜と電極との接合が不十分となり、200kg/cm²を超えるとガス拡散電極の空孔がつぶされてしまう。プレス圧力の好ましい範囲は、20～100kg/cm²である。

【0042】なお、ホットプレス時に電極の厚さより薄いスペーサーを入れると、ガス拡散電極の空孔が少なくなることを防止できることからよく行われている。また、水や溶媒等の共存下でイオン交換膜を湿潤させた状態でホットプレスすると、出力性能が向上するため好ましい。この理由は明確ではないが、イオン交換膜内の含水率が増加するためであると考えられる。

【0043】イオン交換膜とガス拡散電極との接合方法としては、上記のように、ガス拡散電極の触媒層側の面に電極触媒被覆剤の溶液を塗布してから、その面においてイオン交換膜と接合する方法以外に、以下のような、「J. Electrochem. Soc. Vol. 139, No. 2, L28—L30 (1992)」に記載のようなものがある。

【0044】すなわち、まず、触媒として白金微粒子を担持したカーボン粒子と、「ナフィオン」のイオン交換基（—SQH）を一SQNaに変換した樹脂とを混合して、インク状の溶液を作製する。次に、このインク状の溶液を一SQNa型のイオン交換膜の膜面に塗布し、溶媒を除去した後、イオン交換基を一SQNaか

ら—SQHに変換する。

（燃料電池の作動）燃料電池は、このようなイオン交換膜とガス拡散電極との接合体を、集電体とガス取り入れ口と抜き出し口とを備えた二枚のグラファイト製フランジの間に挿入することにより組み立てられ、一方のガス拡散電極に燃料である水素ガスを、他方のガス拡散電極に酸素を含むガス（酸素あるいは空気）を供給することにより作動する。

【0045】燃料電池は、高い温度で作動させる方が、電極の触媒活性が上がり電極過電圧が減少するため望ましいが、電解質となるイオン交換膜は水分がないと機能しないため、水分管理が可能な温度で作動させる必要がある。燃料電池の作動温度の好ましい範囲は50～100℃である。燃料電池を作動させる際のガス供給圧力は、イオン交換膜を通じて水素ガスと酸素ガスが混合し、爆発しない範囲に設定することが好ましい。適切なガス供給圧力範囲はイオン交換膜の厚さに応じて異なるが、イオン交換膜の厚さが100μm程度の場合には、例えば、0.5～10atmがよい。

【0046】イオン交換膜の厚さが100μm程度の場合にガス供給圧力を0.5atm未満に小さくすると、ガス拡散電極を通じてガスが触媒層に供給されにくいいため、燃料電池の出力が著しく損なわれることになる。また、前記場合においてガス供給圧力が10atmを超えるほど大きくすると、膜の破損による爆発の危険が著しく高まるため好ましくない。イオン交換膜の厚さが100μm程度の場合のガス供給圧力としては、1～5atmの範囲がより好ましい。

【0047】

【作用】電極触媒被覆剤による触媒の被覆量は非常に少なく厚さも僅かであるため、この部分の電気抵抗を単に小さくするために、当量重量の小さい化合物を電極触媒被覆剤として用いたとしても、前記電気抵抗を小さくする効果は小さく、これを有するガス拡散電極を備えた燃料電池の出力向上にはつながらないと推定されてきたが、本発明者等は、電極触媒被覆剤の当量重量の範囲を限定することにより、下記のような作用があることを見いだした。

【0048】すなわち、本発明によれば、電極触媒被覆剤をなすスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの当量重量を、末端が—SQFである当該含フッ素ポリマーの前駆体の当量重量に換算して1080g/eq～840g/eqに限定したことにより、この電極触媒被覆剤をガス拡散電極の触媒層に備えたプロトン交換膜型燃料電池に関して、作動圧力が低い場合であっても、酸素還

における電極過電圧を十分低くすることができる。

【0049】ここで、当量重量の違う、数種類のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーについて、その被膜を白金電極上に形成し、1atmにおける酸素ガスの還元反応における電極過電圧を測定することにより、図3のグラフの結果が得られた。図3のグラフからわかるように、従来のナフィオン（当量重量1100g/eq）よりも当量重量が小さくなるにつれて過電圧は低下するが、当量重量がある程度以下になると、逆に過電圧は高くなっていく。なお、このグラフにおける当量重量の値は、前述のように、末端が—SQFである前駆体の当量重量に相当する。

【0050】何故このような事が生ずるのかは明確ではないが、電極触媒被覆剤をなすポリマーの当量重量により、当該電極触媒被覆剤で形成された被膜内の水素イオン濃度や水分量、およびガス透過量が異なることに起因するものと推定している。したがって、本発明の電極触媒被覆剤においては、酸素ガスの還元反応における電極過電圧を十分低くするために、前記スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの当量重量を、末端が—SQFである前駆体の値で1080g/eq～840g/eqの範囲に限定する。好ましくはこの範囲を1050g/eq～870g/eq、さらに好ましくは1000g/eq～900g/eqとする。

【0051】なお、本発明の前記作用が顕著に発揮されるのは、作動圧力が5atm以下の場合であり、特に、1atm～2atmの低圧における作動では、従来の燃料電池と比較して出力性能が大幅に向上した燃料電池が提供できる。このように、燃料電池作動時に供給されるガスの圧力が低い方が、本発明の作用が顕著に現れる理由は定かではないが、電極触媒被覆剤をなす含フッ素ポリマーの当量重量が前記範囲に限定されることにより、触媒表面に被覆された状態の含フッ素ポリマー内へのガス拡散量や溶解量が、低圧に適したものとなるためと推定される。

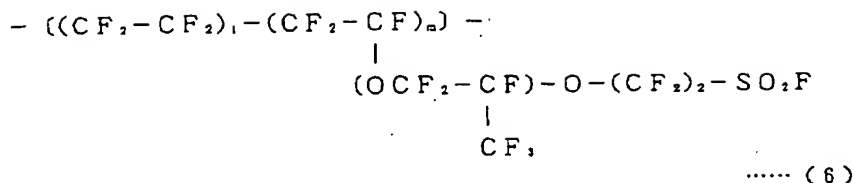
【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

<電極触媒被覆剤溶液の調整>下記（6）式で示される構造式を繰り返し単位とし、当量重量が800～1080g/eqの6種類となる、スルホン酸基の前駆体を有する含フッ素ポリマーを次の方法により重合した。

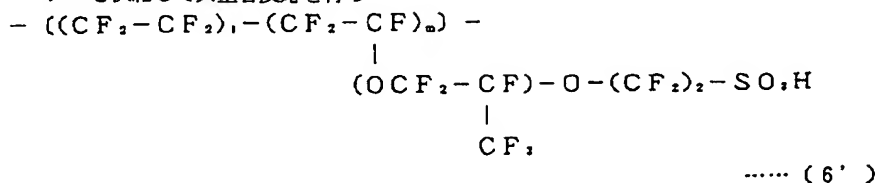
【0053】

【化5】

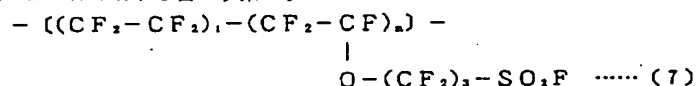


【0054】(但し、1/mは各当量重量にみあう量)
まず、1350gの脱イオン水と、450gのモノマー
 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_3)_2S$
 O_2F と、乳化剤として2.7gのパーフルオロオクタン
 酸アンモニウムと、pH調整剤として4gの NaH_2
 $PO_4 \cdot 2H_2O$ と、6.75gの $Na_2HPO_4 \cdot 1$
 $2H_2O$ とを、3リットルのステンレス製高压容器に入れ、窒素ガスで十分バージした。

【0055】次に、前記高压容器の内容物を攪拌しながら内部温度を60℃まで加熱した後、触媒として過硫酸アンモニウムを1.45g加え、この高压容器内にテトラフルオロエチレンガスを供給して共重合反応を行っ

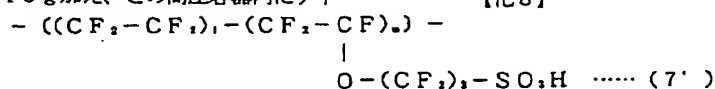


【0058】(但し、1/mは各当量重量にみあう量)
一方、前記ポリマーとは異なる下記(7)式で示される構造式を繰り返し単位とし、当量重量が900g/eqである、スルホン酸基の前駆体を有する含フッ素ポリマ



【0060】(但し、1/mは各当量重量にみあう量)
まず、1350gの脱イオン水と、450gのモノマー
 $CF_2=CFO(CF_3)_2SO_2F$ と、乳化剤として
 2.7gのパーフルオロオクタン酸アンモニウムと、pH調整剤として4gの $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ と、
 6.75gの $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ とを、3リットルのステンレス製高压容器に入れ、窒素ガスで十分バージした。

【0061】次に、前記高压容器の内容物を攪拌しながら内部温度を60℃まで加熱した後、触媒として過硫酸アンモニウムを1.45g加え、この高压容器内にテトラフルオロエチレンガスを供給して共重合反応を行っ



【0064】(但し、1/mは各当量重量にみあう量)
このようにして得られた、前記(6')または(7')式で示される構造式を繰り返し単位とする、末端が-S

た。この時、テトラフルオロエチレンガスの供給圧力は、上記(6)式で表される各ポリマーの当量重量が800、840、950、1000、1050、1080g/eqとなるようにそれぞれ設定した。

【0056】その後、これらのポリマーに対して従来より公知の方法で加水分解を行い、末端を-SOFから-SOHに変換することにより、下記の(6')式で示される構造式を繰り返し単位とする、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを得た。

【0057】

【化6】

一を次の方法により重合した。

【0059】

【化7】

ラフルオロエチレンガスを供給して共重合反応を行った。この時、テトラフルオロエチレンガスの供給圧力は、上記(7)式で表されるポリマーの当量重量が900g/eqとなるように設定した。

【0062】その後、このポリマーに対して従来より公知の方法で加水分解を行い、末端を-SOFから-SOHに変換することにより、下記の(7')式で示される構造式を繰り返し単位とする、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを得た。

【0063】

【化8】

O₂Hである前記7種類の各ポリマー(本発明における触媒被覆剤)5重量部に、2-プロパノール85重量部と水10重量部とを加えて、高压容器中で170℃以上

の温度で溶解することにより、当量重量の異なる7種類の電極触媒被覆剤溶液を作製した。また、ナフィオン溶液（当量重量が1100g/eqであるナフィオンの5重量%溶液）をもう一つの電極触媒被覆剤溶液として用意した。ここで、このナフィオン溶液と、当量重量が前駆体換算で800g/eqの電極触媒被覆剤溶液は、本発明の比較例に相当する。

【0065】なお、前記各ポリマーの当量重量は、以下の方法で確認した。すなわち、前記（6）または（7）式で示される構造式を繰り返し単位とする、末端が—S_{0.5}Fの状態の七種類の各ポリマーを、プレス装置により約200μmの厚さのフィルムに成形し、得られた各フィルムの重量を測定して、その測定値をW_i（g）とする。次に、前記各フィルムを、3規定水酸化セシウム水溶液とメタノールとを体積比で1：1に混合した混合

$$\text{当量重量} = 129.906 \times W_i / (W_i - W) \quad \dots\dots (8)$$

＜電極触媒被覆剤からなる被膜の過電圧測定＞過電圧の測定には、図4の装置を用い、以下の方法で行った。

【0068】周面に0.4mm厚の絶縁被覆11が施したある直径0.4mmの白金線12の一端面を研磨し、ここに白金黒をメッキした。また電解質型のパーフルオロスルホン酸ポリマーのブロック13を作製し、その対向する面に垂直な貫通穴を前記面の中心部に開け、この貫通穴に絶縁被覆の付いた前述の白金線12を通して、白金線12の白金黒メッキ面とブロック13の一面とを合わせた。そして、このブロック13の一面と白金線12のメッキ面とに、前述の各電極触媒被覆剤溶液を塗布し、室温で乾燥させた後、145℃のホットプレート面に1分間押しつけることにより、厚さが50μm以下である電極触媒被覆剤の被膜を形成し、この被膜面を電極面14とした。

【0069】また、この白金線12の電極面側の先端を鉗形に折り曲げるとともに、電極側とは反対側の長く延びた白金線の端部は、先端の絶縁被覆を3cmほど除去してリード線12aとした。このようにして作製した作用電極10を、図4に示すように、0.5mol/lの硫酸を満たしたセル20内に、折り曲げ部が硫酸に浸り、電極面14が液面より上に出るようにして設置した。対極として、両端の絶縁被覆を3cmほど除去した白金線30の一端部をセル20内に浸漬した。

【0070】また、J. Ginerによって「J. Electrochem. Soc., Vol. 111, No. 3, March 1964」において提案されているように、参照電極14dを0.5mol/lの硫酸で満たされたセル15に浸漬し、液絡16によりセル20と接続し、セル20側の液絡の端部は、電極面14の極近傍に設置した。このように、セル20側の液絡部を電極面14の極近傍に設置することにより、液絡部の端部と電極面14との間の電圧ロスを最小にすることができる。また、後述の図5のグラフが示すように、最大電流

溶液中に入れて、60℃で16時間以上保持することにより、前記ポリマーを完全なセシウム塩型とする。

【0066】その後、90℃の脱イオン水にて2時間、洗浄と液更新とを5回以上繰り返し、ポリマー中のドナン塩を完全に除去する。その後、各フィルムを150℃にて16時間以上真空乾燥し、更に、五酸化リンを入れたデシケータ中において室温で3日以上、重量減少がなくなるまで完全に乾燥する。この時点で各フィルムの重量を測定し、その測定値をW_i（g）とする。

【0067】以上のようにして測定された各フィルムの前記各測定値W_i、W_iに基づき、下記（8）式により、末端が—S_{0.5}Fの七種類の各ポリマーの当量重量（g/eq）、すなわち（当該各ポリマーの乾燥重量／—S_{0.5}Fの当量数）を算出した。

値は約8.0μAで、液絡部の先端と電極面14に間の抵抗は、約100Ωであり、その間の電圧ロスは約1mV程度であり、ほとんど無視できる。

【0071】セル15においては、9Vの乾電池14bの陽極側に5MΩの抵抗14aおよび参照電極14dの対極として白金線14cを接続した。参照電極14dおよび参照電極の対極14cは、周面に絶縁被覆を施した直径0.4mmの白金線であり、その両端を1cm程度除去し、ここに白金黒をメッキしてある。そして、9Vの乾電池14bの陰極の水素が発生する電位を、本測定の電位の基準とし水素平衡電位基準（vsDHE）で電極面14の電位を測定できるようにした。

【0072】セル20、セル15、および水の入った蒸発器17を50℃に保持された恒温槽18内に設置した。この蒸発器17は、蒸発器17内の水蒸気を飽和状態に保持できるものであり、この蒸発器17の水中にガス供給管17aの先端を浸漬するとともに、蒸発器17の気相とセル20内とを導管17bで接続した。これにより、水蒸気を飽和状態で含んだガスが、セル20内に導入されるようになっている。

【0073】測定装置としては、北斗電工社製のHB-104ファンクションジェネレーターと同社製のHA-301ポテンシオスタットとを用い、これらに、作用電極10のリード線12a、対極30および参照電極14dを接続した。初めに、電極面14の活性化を行った。すなわち、作用電極10を、電極面14が液面より下になるように設置して、電極面14をセル20内の液内に浸漬した状態で、水蒸気を飽和状態で含む窒素ガスをセル20内に供給しながら、約24時間にわたって0.05V vs DHE～1.5V vs DHEの範囲で、100mV/secのスキャンスピードで装置を作動させた。

【0074】その後、作用電極10を、電極面14が液面より5～10mm出るように設置しなおして、水蒸気を飽和状態で含む窒素ガスをセル20内に供給しなが

ら、100mV/secのスキャンスピードで、0.05V vs DHE ~ 1.5V vs DHEの範囲にわたりボルタングラムをとった。その結果から、0.05V vs DHE ~ 0.4V vs DHEの範囲の電気量を計算し、電気二重層の充電容量を差し引いて、電極表面の水素吸着電気量Qを出した。白金の多結晶体の水素吸着量を1cm²あたり210μCとして、電気量Qを210で割って電極の真の面積を算出した。見かけの表面積と真の表面積との比をroughness factorといい、この場合は30±10であった。

【0075】このような準備の後、作用電極10の電極面14を液面より5~10mm出した状態で、水蒸気を飽和状態で含む1atmの酸素ガスをセル20内に供給しながら、5mV/secのスキャンスピードで、1.2V vs DHE ~ 0.4V vs DHEの範囲において装

$\eta = a' + b' \times \log \left(\frac{I_L \times i}{(I_L - i)} \right)$ (11) 式で表される。この式で、a'、b'は定数、I_Lは限界電流密度を示す。電流密度iと限界電流密度I_Lとは、測定した各電流値を前述の水素吸着電気量から求めた真の表面積で割ったものである。

【0077】ここで、燃料電池のガス拡散電極として好適に用いられる米国E-TEK社製の、触媒である白金粒子を担持する割合が20重量%であるガス拡散電極の場合には、白金粒子の平均粒子径は25オングストロームであり、白金の担持量が電極面積1cm²当り0.4mgの標準的な場合の白金表面積を求めると、電極面積1cm²当たりの白金の表面積は450cm²となる。そのため、燃料電池作動時の電流密度0.5A/cm²の時の白金粒子触媒表面の実質電流密度は10⁻³A/cm²となる。

【0078】したがって、図5に示すような電流電位曲線から図6に示すような「電位」対「 $\log \left(\frac{I_L \times i}{(I_L - i)} \right)$ 」のグラフを作成し、このグラフから $\log \left(\frac{I_L \times i}{(I_L - i)} \right) = -3$ (すなわち、電流密度が10⁻³A/cm²)の時の電圧値Eを読み取り、50℃における酸素の平衡電位E' (=1.21V)との差を算出して過電圧ηとした。

【0079】その結果を各作用電極について表1に示し、これに基づく当量重量と過電圧との関係を図3に示す。なお、測定終了後に、前記ポリマーからなる被膜の厚みを顕微鏡で測定したところ、いずれの被膜も10±1μmであった。

【0080】

【表1】

置を作動させ、温度50℃圧力1atmでの酸素還元反応における電位と電流との関係を調べた。図5に、当量重量が840g/e qの場合の電流電位曲線を示す。

【0076】電極の過電圧ηは、平衡電位E'と電流密度iの電流が流れるときの電位Eとの差「η=E-E'」で定義される。また、過電圧ηと電流密度iとの関係は、通常、下記(10)式で示されるターフェルの式

$$\eta = a + b \times \log i \dots (10)$$

で表現される(a、bは定数)が、本測定の場合、電極表面上に拡散してきた酸素ガスがすべて電極反応に消費されるため、電位に対して電流が増加しない限界電流

(図5のグラフでは約8.0μA)が観測される。したがって、過電圧ηと電流密度iとの関係は、下記(11)式で示される限界電流を考慮した式

$$\eta = a' + b' \times \log \left(\frac{I_L \times i}{(I_L - i)} \right) \dots (11)$$

当量重量	過電圧(mV)
800	620
840	575
900	540
950	520
1000	530
1050	550
1080	570
1100 (ナフィオン)	605

【0081】図3のグラフからわかるように、過電圧の値は、当量重量が950g/e q付近で最小値となっており、本発明の範囲である1080g/e q ~ 840g/e qにおいては580mV以下と、従来のナフィオン溶液の場合(当量重量1100g/e q)と比べて十分に小さくなっている。

<燃料電池の作製>調製された電極触媒被覆剤溶液のうち、前駆体ポリマーの当量重量が1000g/e qのものをA、840g/e qのものをB、1080g/e qのものをC、ナフィオン溶液(電極触媒被覆剤をなすポリマーの当量重量1100g/e q)をDとし、これらを使用して燃料電池を作成した。

【0082】また、電極として、E-TEK社製のガス拡散電極(触媒白金量0.38mg/cm²、大きさ: 2cm×2cm)を8枚用意し、これらのガス拡散電極を2枚1組をして、各触媒担持面に、前記A~Dの電極触媒被覆剤溶液をそれぞれ筆で塗布して、80℃で1時間乾燥させた。この時、乾燥後において触媒担持面に存在するイオン交換樹脂の重量が1cm²当たり0.6mgの割合となるように、塗布重量を選定した。

【0083】このガス拡散電極を旭化成工業(株)製のアシプレックスS(当量重量1000g/e q)のイ

オン交換膜（大きさ：3 cm×3 cm）の両面に配し、その外側から、2 cm×2 cmの大きさの開口を有し、厚さが1 mmのポリテトラフルオロエチレン樹脂製ガスケット2枚で、各々のガス拡散電極が各ガスケットの開口に収まるように両側から挟んだ。

【0084】また、ガス拡散電極のイオン交換膜とは反対側の面を東レ・デュポン社製の厚さ0.05 mmの「カプトン（登録商標）」フィルムで覆い、プレスの際に膜中に含まれる水分が蒸発しないようにした。このような組み合わせ体をプレス装置に入れて、145℃、60 kg/cm²の条件で90秒間プレスした後、プレス装置より取り出した。

【0085】このようにして形成された4組のイオン交換膜—ガス拡散電極接合体を、2個の集電体と、ガスの取り入れ口と、ガスの抜き出し口とを備えたグラファイト製のフランジの間に挿入することにより、燃料電池本体を組み立てた。

＜燃料電池の出力性能評価試験—その1＞この燃料電池を外負荷に接続し、一方に55℃の水蒸気に飽和された1 atmの水素ガス、他方に55℃の水蒸気で飽和された1 atmの酸素ガスを、それぞれガス取り入れ口から供給しながら、燃料電池本体を55℃に保持し、外部の負荷を変えて電流密度の変化により出力電圧の変化を測定した。その結果をグラフで表したものを図7に示す。

【0086】図7のグラフからわかるように、従来のナフイオン溶液を用いた場合（Dのグラフ）と比べて、本発明の範囲であるA～Cは、燃料電池の出力性能が高くなっている。また、電流密度0.5 A/cm²の時の出力ロス、先に測定した酸素過電圧とほぼ等しく、出力ロスの大部分が、酸素過電圧に由来するものと結論づけられる。

＜燃料電池の出力性能評価試験—その2＞前記4組のイオン交換膜—ガス拡散電極接合体により、前述と同様に組み立てられた燃料電池を外負荷に接続し、一方に95℃の水蒸気に飽和された5 atmの水素ガス、他方に95℃の水蒸気で飽和された5 atmの酸素ガスを、それぞれガス取り入れ口から供給しながら、燃料電池本体を95℃に保持し、外部の負荷を変えて電流密度の変化により出力電圧の変化を測定した。その結果をグラフで表したものを図8に示す。

【0087】図8のグラフから分かるように、従来のナフイオン溶液を用いた場合（Dのグラフ）と比べて、本発明の範囲であるA～Cは、燃料電池の出力性能が高く

なっている。

【0088】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、電極触媒被覆剤をなすスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの当量重量を、末端が—SOFである当該含フッ素ポリマーの前駆体の当量重量に換算して1080 g/e q～840 g/e qに限定することにより、燃料電池の酸素極における電極過電圧を十分低くすることができる。その結果、5 atmの加圧下から1 atm程度の低圧力においても、燃料電池の出力電圧を従来より高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プロトン交換膜型燃料電池の模式図である。

【図2】図1におけるA部分の拡大模式図である。

【図3】実施例における各作用電極面の電極触媒被覆剤被膜の当量重量（末端が—SOFである前駆体の当量重量に換算された値）と、得られた過電圧値との関係を示すグラフである。

【図4】実施例において各電極触媒被覆剤により作製した作用電極に、酸素還元反応を起こさせるための恒温槽内の配置を示した概要図である。

【図5】実施例において作製した作用電極のうち、末端が—SOFである前駆体の当量重量が840 g/e qのものについて得られた電流電位曲線を示すグラフである。

【図6】過電圧を算出するために、図5の電流電圧曲線を基に得られた「電圧」対「log ((I_L×i)/(I_L—i))」のグラフである。

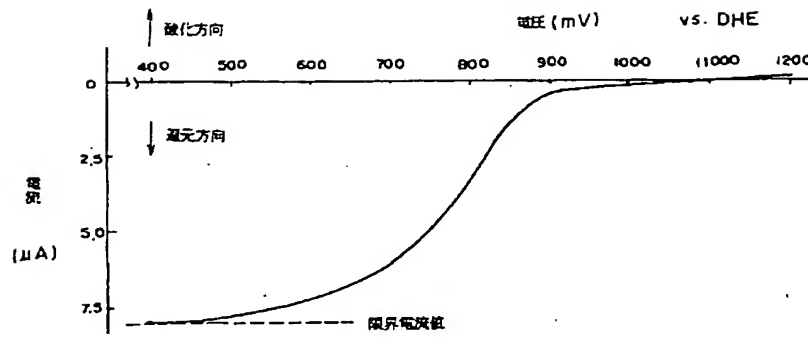
【図7】実施例において作製した各燃料電池の、出力電圧と電流密度の関係の一例（作動圧が1 atmの場合）を示すグラフである。

【図8】実施例において作製した各燃料電池の、出力電圧と電流密度の関係の一例（作動圧が5 atmの場合）を示すグラフである。

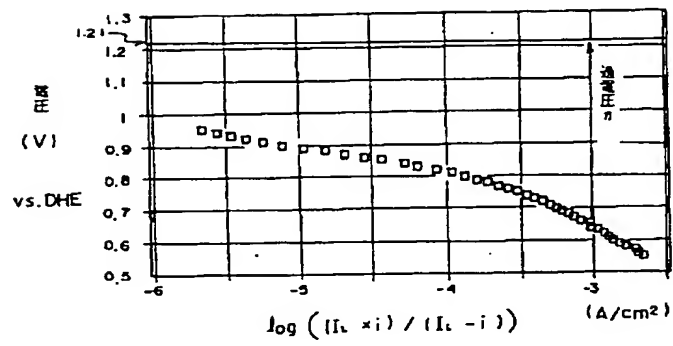
【符号の説明】

- 1 イオン交換膜
- 2 ガス拡散電極（水素極）
- 3 ガス拡散電極（酸素極）
- 4 カーボン粒子
- 5 触媒
- S 触媒層
- G ガス拡散層
- P 電極触媒被覆剤

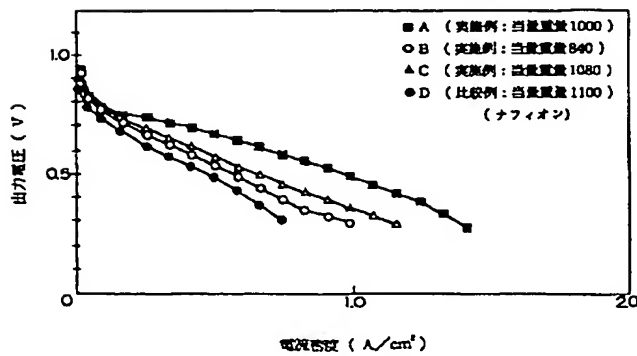
【図5】



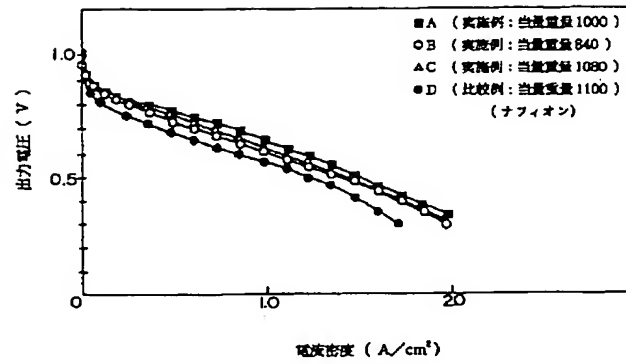
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 良夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内